

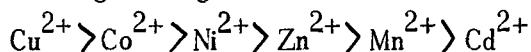
ÜBER DAS POLAROGRAPHISCHE VERHALTEN EINIGER ACETYLACETON-KOMPLEXE

Von L. KISS

Institut für Allgemeine und Physikalische Chemie der Universität, Szeged

Es wurde die polarographische Reduktion einiger Acetylaceton-Komplexe untersucht und festgestellt, dass die Reduktion dieser Verbindungen an der tropfenden quecksilberelektrode irreversibel ist.

In der Literatur [1], [2] finden sich mehrere Daten über die Stabilitätskonstanten der Acetylaceton-Komplexe. Diese Konstanten wurden meistens durch potentiometrische pH -Messungen bestimmt. Auf Grund dieser Werte kann man die folgende Reihenfolge bezüglich der Stabilität aufstellen:



Was die polarographische Untersuchung dieser Komplexe betrifft, stehen nur wenige Daten zur Verfügung.

Es wurde versucht, aus polarographischen Daten auf die Stabilität der Komplexe zu schließen.

1. Experimenteller Teil

$Co(III)$ -, $Co(II)$ -, $Cu(II)$ -, $Zn(II)$ - und $Cd(II)$ -Acetylaceton wurden nach Literaturangaben [3] aus Metallhydroxide und Karbonate hergestellt und durch Umkristallisierung aus organischen Lösungsmitteln gereinigt. Bei der Herstellung des $Co(III)$ -Acetylacetons wurde die Oxydation mit H_2O_2 durchgeführt.

Wegen der geringen Löslichkeit der untersuchten Verbindungen in wässrigen Lösungen, wurde bei den polarographischen Messungen eine Lösung mit folgender Zusammensetzung benutzt: 50% 96%-es Athanol + 50% 0,2 m KNO_3 . Die Konzentration des Komplexes war bei $Zn(II)$ - und $Cd(II)$ -Acetylaceton 0,0005 m und in den anderen Fällen 0,001 m. Das gelöste Sauerstoff wurde aus den Lösungen durch Durchblasen von Stickstoff entfernt. Als Maximumsuppressor diente 1 ml 0,5 %-er Gelatine-Lösung.

Die Polarogramme wurden mittels Polarographen vom Typ V 301 und vom Typ LP 55 aufgenommen. Zur Bestimmung der Halbstufenpotentiale wurde das Potential der tropfenden quecksilberelektrode bei 25°C gegen gesättigte Kalomelektrode gemessen und das Halbstufenpotential aus der Beziehung zwischen $\log \frac{1}{i_d - i}$ und E graphisch bestimmt.

2. Versuchsergebnisse und ihre Auswertung

Auf den Kurven $I - V$ tritt - mit der Ausnahme des $Co(III)$ -Acetylacetons - nur eine Stufe auf. Bei dem $Co(III)$ -Komplex finden sich zwei Stufen, die zu den Vorgängen $Co^{+++} + e = Co^{++}$ und $Co^{++} + 2e = Co$ gehören.

Auf Grund der Beziehung zwischen $\log \frac{i}{i_d - i}$ und E kann man sagen, dass die Reduktion der untersuchten Komplexe an der tropfenden Quecksilberelektrode irreversibel ist. Tab. I. enthält die Halbstufenpotentiale der freien und der in Komplex gebundenen Metallionen und die durch die Komplexbildung verursachte Verschiebung der Halbstufenpotentiale.

Tabelle I

Die E - Werte der freien und in Komplex gebundenen Metallionen

Metall	Freies Metallion E 1/2 (in V)	Komplex E 1/2 (in V)	ΔE 1/2 (in V)
Cu	+0.028	-0.257	-0.285
Co	-1.14	-1.322	-0.182
Zn	-1.007	-1.167	-0.160
Cd	-0.580	-0.595	-0.015

Tabelle II

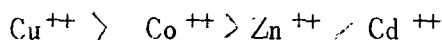
	Quotienten der $\log K_2$ -Werte	Quotienten der ΔE 1/2-Werte
Cu(II) : Co(II)	1.63	1.56
Cu(II) : Zn(II)	1.76	1.78
Cu(II) : Cd(II)	2.4	19.00

Im Institut für Anorganische und Analytische Chemie unserer Universität wurde die Möglichkeit einer cis-trans Isomerie bei Co(III)-Komplex ~~Separieren~~ [4]. Durch polarographische Messungen kann man wegen der Verschiedenheit ihrer Halbstufenpotentiale diese Modifikationen unterscheiden. Die hergestellten Co(III)-Acetylaceton Komplexe wurden durch Messung des Halbstufenpotentials der $\text{Co}^{++} + e = \text{Co}^{++}$ Stufe untersucht. Die Halbstufenpotentiale sind in äthanoliger Lösung -0.163 V und in 0.1 m KNO_3 Lösung -0.092 V gleich. Daraus kann man schliessen, dass es in der Struktur dieser Komplexe keinen Unterschied gibt. Die kristallographischen Untersuchungen unterstützten auch diese Annahme.

Aus dem Vergleich der Diffusionsströme der freien und der in Komplex gebundenen Metallionen ergibt sich, dass die Reduktion in diesen Verbindungen bis Metall verläuft.

Wegen der Irreversibilität der Reduktion gibt es keine Möglichkeit, aus der Verschiebung der Halbstufenpotentiale die Stabilitätskonstanten der Komplexe zu berechnen. Deswegen kann man nur qualitative Aussagen über die Stabilität machen. Mit Rücksicht auf die identische Struktur dieser Komplexe kann man annehmen, dass die Verschiebungen im Halbstufenpotential ganz nahe den Unterschieden der reversiblen Potentiale liegen und so für die Stabilität der Verbindungen bezeichnend sind.

Mit dieser Annahme ist es möglich aus den Werten E die folgende Stabilitätsreihe aufzustellen:



Diese Reihenfolge stimmt mit den Literaturdaten überein. In der Literatur [5] sind für diese Verbindungen die folgenden $\log K_2$ Werte angegeben:

Cu(II)	14,95	Zn(II)	8,81
Co(II)	9,51	Cd(II)	6,59

Die Quotienten dieser Werte sind für die relative Stabilität charakteristisch und dasselbe kann man auch bezüglich der Quotienten der Werte $\Delta E_{1/2}$ sagen. In Tab. II. sind diese Quotienten zusammengestellt.

Die Ergebnisse stimmen - mit der Ausnahme des Cd(II)-Acetylaceton - ganz gut überein. Auffallend ist der sehr kleine $\Delta E_{1/2}$ -Wert bei dieser Verbindung. Diese Frage wird noch untersucht werden.

Bei Co(III)-Acetylaceton ist die Bestimmung des $\Delta E_{1/2}$ -Wertes unmöglich, weil man das Halbstufenpotential des hydratisierten Co(III)-Ions wegen seiner Instabilität nicht messen kann. Das Halbstufenpotential ist bei dem Co(III)-Acetylaceton viel positiver als z.B. bei Co(III)-tris-Äthylendiamin- und bei Co(III)-Hexammin-Chlorid. Auf dessen Grund kann man annehmen, dass die letzteren Verbindungen eine viel grössere Stabilität haben.

In Untersuchungen - die jetzt im Gange sind - werden polarographische Messungen in Lösungen von verschiedenen p_{H} -Werte und Ligand-Konzentrationen durchgeführt.

Literatur

- [1] Martell, A.E., M. Calvin: Chemistry of the Metal Chelate Compounds (New York 1953).
- [2] Izatt, R.M., W. Conard Fernelius: J.Phys. Chem. 59, 80 (1955).
- [3] Gach, F.: Monatshefte für Chemie 21, 116 (1900).
- [4] Bárdi, I.: Vortrag an dem Symposium der Komplexchemie Szeged (1958).
- [5] Bjerrum, J., G. Schwarzenbach, L.G.Sillen: Stability constants of metal-ion complexes. Part I. Organic ligands. (London 1957).